

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—4102

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 C 7/00  
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号  
6918—5E  
6928—2G

⑬公開 昭和59年(1984)1月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭感湿素子

⑯発明者 下山健二

京都市右京区花園土堂町10番地  
立石電機株式会社内

⑰特 願 昭57—114543

⑱出 願 昭57(1982)6月30日

⑲出 願 人 立石電機株式会社

⑳発明者 田中嗣治

京都市右京区花園土堂町10番地

京都市右京区花園土堂町10番地  
立石電機株式会社内

㉑代理人 弁理士 難波国英 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感湿素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁基板上に、相対向する一対の電極と、これら両電極間にわたる感湿抵抗体層とが形成された感湿素子において、感湿抵抗体層が酸化触媒としてのバナジン化合物を3〜30モル%含むことを特徴とする感湿素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;発明の分野&gt;

この発明は、湿度によつて電気抵抗が変化する感湿物質を利用した感湿素子に感ずるものである。

## &lt;発明の背景&gt;

感湿素子としては、従来より塩化リチウムを感湿物質とするものが汎用されているが、近年、金属酸化物を用いた感湿素子が開発されている。この金属酸化物系の感湿素子は、従来の塩化リチウム系のものに比べて特性の経時変化や適用できる相対湿度領域の大きさの面で優れている。しかし、

これにも欠点があり、感湿抵抗体層の表面に安定な金属水酸化物層が形成されて感度低下をきたし、また、雰囲気汚染の汚れ(ガス吸着)に対する対策として定期的に加熱クリーニングを行なう必要がある。そのため、このような金属酸化物系の感湿素子では、その対策として傍熱形のヒータを付設しているが、それによつて構造が複雑となることから、量産性や製造価格の面で問題を残している。また、温度サイクルや湿度サイクル中に基板と感湿抵抗体層との接着状態が悪くなつたり、感湿抵抗体層にひび割れを生じたりすることが多々経験され、この面での特性改善も望まれている。

## &lt;発明の目的&gt;

この発明は、上記欠点を改善し、広範囲の相対湿度領域にわたつて高い感度と安定した感湿性能を有する上、基板と感湿抵抗体層との接着性を良好にして特別のクリーニング手段を付設することを不要とし、しかも量産性に富むとともに低価格化が可能な感湿素子を提供することを目的とする。

## &lt;発明の構成と効果&gt;

この発明の感湿素子は、絶縁基板上に形成される相対向する一対の電極間にわたって形成される感湿抵抗体層が、酸化触媒としてのバナジン化合物を3～30モル%含む点に特徴を有するものである。

バナジン化合物としては、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $VN$ 、 $VO$ 、 $FeVO_3$ 、 $MnVO_3$ などを使用することができ、その感湿抵抗体層への配合比が3モル%以下では触媒の効果が期待できず、30モル%以上では感湿抵抗体層が構造変化を起こしてその特性が不安定になるため、その範囲は3～30モル%とする必要がある。

また、この発明の好適な実施例では、感湿抵抗体層として、 $LiPbNbO_4$  50～70モル%および $MnUr_2O_4$  10～40モル%の化合物粉末からなる組成物に、上記酸化触媒としてのバナジン化合物を添加し、これを焼結した焼結体を使用される。

つぎに、感湿抵抗体層を形成するには、上記の混合粉末に、ビークルたとえばエチルセルローズやアクリル樹脂と、ブチルカルビトールアセター

(3)

有して対向する一対の電極であり、この電極12と13のそれぞれリードアウト部12bと13bを除く主要部12aと13aにまたがつて既述した焼結体よりなる感湿抵抗体層14が被覆されている。15および16は、電極12と13とをおのおの外部リード17および18に接続するための電極である。第2図は、第1図2-2'断面を示す。

このような感湿素子は、たとえばつぎの方法によつて製造される。まず、あらかじめ電極15および16が設けられた絶縁基板11を用い、この表面に楕形の電極12および13をスクリーン印刷によつて形成し、焼成炉中で850～950℃程度にて電極焼成する。ついで、既述したペースト状の組成物を用いて、電極12と13の主要部12aと13bとを完全に覆うように均一な厚みでスクリーン印刷を行なつて仮覆層を形成し、続いて絶縁基板11と感湿抵抗体層との密着性を増すために焼成炉中で、たとえば900～1200℃の適当な温度で焼成する。この焼成後の冷却時

(5)

トと、テレビネオールなどからなるビークルを加え、ローラやボールミルなどで十分に混合することによつて適度な粘度を有するペースト状とした組成物を焼成すればよい。

この発明による感湿素子は、広範な相対湿度領域にわたつて高感度でかつ直線性に優れ、特に高湿雰囲気での放置に対して非常に安定した特性を示し、また、その特性の経時変化が少ないため、クリーニングがほとんど不要となり、そのため、従来のように傍熱形ヒータなどの余分なクリーニング手段を付設する必要がなく、しかも、この素子は、厚膜技術によつて生産できる。したがつて、その量産化と低価格化に適し、工業的利用価値の高い利点を有する。

#### <実施例の説明>

つぎに、この発明の感湿素子の具体的な構造を図面にしたがつて説明する。

第1図は、この発明の感湿素子の一例を示すものであり、図中11はセラミックなどからなる絶縁基板、12および13はそれぞれ楕形の形状を

(4)

形で、感湿抵抗体層14は硬化するとともに絶縁基板11に対する密着性が良好でしかも適度な細孔分布を有する被膜となる。この冷却後、外部リード17および18を取り付け、続いて特性の安定化のために高温高湿下で負荷エージングを行なう。

なお、上述した第1図および第2図の構成の感湿装置とその製造操作の例においては、一対の電極12および13を被覆する状態で感湿抵抗体層14を形成した構成について説明しているが、この発明の感湿素子は両者の形成順序を逆にして感湿抵抗体層上に一対の電極を形成したものや電極でサンドイッチ状にした対向電極をも包含する。

つぎに、この発明の感湿素子を製造する手順を説明する。

下記の表-1に示す配合比で、 $LiPbNbO_4$ の微粉末と $MnUr_2O_4$ のスピネル構造のクロム酸塩微粉末および酸化触媒としての $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VO_2$ 、 $VO$ 、 $VN$ 、 $FeVO_3$ 、 $MnVO_3$ などのバナジン化合物とをボールミル中で混合し、エチルセルローズとブチ

(6)

表 - 1

試料	組 成			配 合 比
1			Vo	60:20:20
2			VN	60:20:20
3			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60:30:10
4	LiFbNbO <sub>4</sub>	MnUr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60:30:10
5			VO <sub>2</sub>	60:20:20
6			SrV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	60:30:10
7			MnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	60:30:10
8			FeV <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	60:20:20

(以下 余白)

ルカルビトールアテテートとからなるビークルを加え、めのお製乳鉢にて均一な粘度のペースト状組成物を得た。

つぎに、この組成物を、第1図および第2図で示す構成において、電極12および13がPt電極、電極15および16がAg-Pd電極であるアルミナ製絶縁基板上に膜厚が30~100μmとなるようにスクリーン印刷し、空气中で約350℃にて加熱してビークル成分を揮散除去したのち、950℃で焼結させ、冷却後で60℃、90%RHにて通電下のエージングを行ない、常法に準じて感湿素子とした。

上記実施例にて得られた感湿素子について、電極間の電気抵抗を25℃において測定雰囲気中の相対湿度を変化させて測定した値を下記表-2に示す。

(以下 余白)

(7)

(8)

表 - 2

試料	各相対湿度(RH)における抵抗値Ω		
	30%RH	60%RH	90%RH
1	1.10×10 <sup>5</sup>	7.2×10 <sup>4</sup>	7.4×10 <sup>3</sup>
2	9.5×10 <sup>5</sup>	1.1×10 <sup>5</sup>	9.2×10 <sup>3</sup>
3	7.5×10 <sup>5</sup>	8.5×10 <sup>4</sup>	4.5×10 <sup>3</sup>
4	1.0×10 <sup>5</sup>	1.3×10 <sup>5</sup>	7.6×10 <sup>3</sup>
5	7.5×10 <sup>5</sup>	8.2×10 <sup>4</sup>	8.5×10 <sup>3</sup>
6	6.5×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>	4.2×10 <sup>3</sup>
7	3.5×10 <sup>5</sup>	6.5×10 <sup>4</sup>	4.6×10 <sup>3</sup>
8	6.5×10 <sup>5</sup>	6.1×10 <sup>4</sup>	6.2×10 <sup>3</sup>

また、第3図に、表-2に示された試料番号8の感湿素子についての相対湿度と抵抗値との関係を線図としてあらわし、同時に、酸化触媒としてのバナジン化合物を添加していない感湿素子の特性と比較した。なお、第3図は、27℃容器中で煙草を3本燃焼発煙させることにより、各感湿素子の初期特性(実線)と二時間放置後の特性(破線)を示したものである。

(9)

第3図から明らかなように、上記実施例の素子は、広範な相対湿度領域にわたって、従来のものに比べ、高感度でかつ直線性(安定性)に優れ、特に、高湿雰囲気での放置に対して非常に安定した特性を示す。また、上述したところから明かなように、この素子は厚膜技術によつて容易に生産されるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の感湿素子の例を示す平面図、第2図は第1図の2-2'断面図、第3図は相対湿度と電気抵抗値の関係を示す特性図である。

11…絶縁基板、12、13…対向する一対の電極、14…感湿抵抗体層。

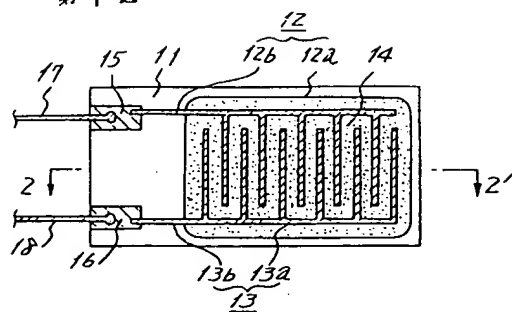
特許出願人 立石電機株式会社

代理人 弁理士 難波 国 英

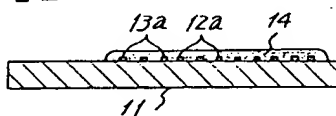
(外1名)



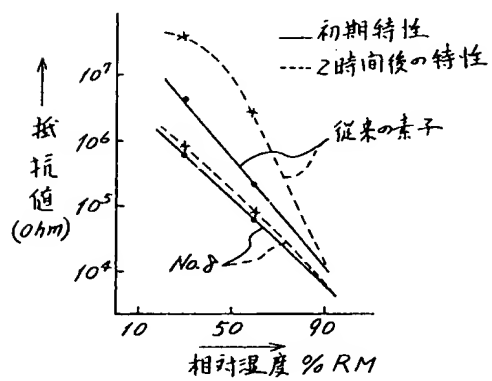
第 1 题



第 2 圖



### 第 3 函



L19 ANSWER 205 OF 287 CA COPYRIGHT 2002 ACS  
AN 100:141311 CA  
TI **Humidity sensors** with high sensitivity and stability  
PA Omron Tateishi Electronics Co., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
PI JP 59004102 A2 19840110 JP 1982-114543 19820630  
AB In **humidity sensors** fabricated by forming **humidity-sensing** resistor layers between a pair of **electrodes** on insulating substrate plates, the **humidity-sensing** resistor layers contain a V compd. 3-30 mol% (e.g., VC, VN, V2O5, V2O3, VO2, SrV2O6, MnV2O6, FeV2O6) as oxidn. catalyst. The **humidity sensors** have high sensitivity in **humidity detn.**, and no addnl. cleaning process is required. Thus, a paste of LiPbNbO4 60, MnCr2O4 20, and VC 20 mol% was screen-printed on the gaps between 2 comblike **electrodes** formed on a ceramic substrate plate, fired at 900-1200°, and aged at high temp. and high humidity after attaching 2 lead wires to make a **humidity sensor**. Its resistance was  $1.10 \times 10^6$ ,  $7.2 \times 10^4$ , and  $7.4 \times 10^3 \Omega$  at 30, 60, and 90% relative humidity, resp.